

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-163392

(43)Date of publication of application : 07.10.1982

(51)Int.Cl.

C07G 7/00  
A23J 3/00

(21)Application number : 56-048136

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 31.03.1981

(72)Inventor : NAITO YUKIO  
NEMOTO TOSHIYUKI  
HONMA YOSHITOMI

## (54) PRODUCTION OF FINE POWDER OF KERATINOUS SUBSTANCE

### (57)Abstract:

PURPOSE: A hydrate of keratinous substance such as animal hair or human hair is frozen and crushed into a powder to produce the titled powder which is widely used as a starting material for cosmetics and a heavy metal adsorbent, because of its being colorless and odorless, in a short time.

CONSTITUTION: A keratinous substance such as animal hair, human hair, feathers or nails is brought into contact with an aqueous solution containing a surface active agent such as a 10W16C alkylbenzensulfonate salt to give a hydrate keratinous substance containing water more than 0.3 times the keratin substance. The product is frozen lower than  $-80^{\circ}$  C, crushed into a fine powder. The keratinous substance is insoluble in water and macromolecular, thus being hardly used as it is, however, the above process gives a colorless, odorless and uniform product in a short time. The crushing is effected preferably by compression, especially gradual compression or by shocking.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-163392

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 G 7/00  
A 23 J 3/00

識別記号

庁内整理番号  
6956-4H  
6714-4B

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ケラチン物質の微細粉末の製造法

⑯ 特 願 昭56-48136

⑰ 出 願 昭56(1981)3月31日

⑱ 発 明 者 内藤幸雄  
東京都世田谷区上用賀4-35-  
12-303

⑲ 発 明 者 根本利之

船橋市行田町8

⑲ 発 明 者 本間意富  
習志野市秋津3-2-9-4

⑲ 出 願 人 花王石鹼株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁  
目1番地

⑲ 代 理 人 弁理士 有賀三幸 外2名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

ケラチン物質の微細粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ケラチン物質の含水物を凍結し、粉砕することと特徴とするケラチン物質の微細粉末の製造法。
2. 含水量がケラチン物質の0.3重量倍以上であり、凍結温度が-80℃以下である特許請求の範囲第1項記載のケラチン物質の微細粉末の製造法。
3. ケラチン物質の含水物が、ケラチン物質を界面活性剤含有水溶液と接触させて得たものである特許請求の範囲第1項記載のケラチン物質の微細粉末の製造法。

本発明はケラチン物質の微細粉末の製造法に関する。

獣毛、毛髪、羽毛、爪、角、蹄、鱗等のケラチン物質は、シスチン残基に由来するジスルフィド結合(-S-S-結合)による強固な構造をもつケラチン蛋白質を多量に含有するものであり、水に極めて溶け難く、長い間そのほとんどは廃棄されていた。しかし、近年、省資源、資源有効利用の観点から、これらケラチン物質がみなおされ、これを有効に利用しようとする試みがなされている。

ケラチン物質は、上記の如く水に不溶性で、極めて高分子の物質であるため、そのまま利用することは困難である。従つて、これを

耐圧缶中にて攪拌下蒸気にて加圧加熱処理する方法、あるいは酸、アルカリ、酵素等で分解する化学処理によつて低分子化している。しかし、獣毛等のケラチン物質をそのまま上記処理に付すと、処理に長時間を要し、収率が悪く、しかも変性、変質に伴う悪臭が生じ、これを除去するのに膨大な設備を必要とする等の欠点があつた。特に、当該悪臭は、飼料、肥料として使用する場合には耐えられるが、重金属吸着剤、化粧品原料として使用する場合の大きな隘路となつていた。

そこで、本発明者は斯る欠点を克服せんと鋭意研究を行つた結果、ケラチン物質の含水物を凍結し、これを粉砕すればケラチン物質の微細粉末が得られること、並びにこの微細

ひるなどの羽毛、爪、角、蹄、鱗等が使用されるが、就中獣毛、毛髪又は羽毛が特に好ましい。

本発明方法を実施するには、まずケラチン物質を含水物とすることを要する。ケラチン物質それ自体も水分を含んでいるが、それを含めた含水量が、ケラチン物質の乾燥重量（ケラチン物質から水分を除いた重量）100重量部に対し30重量部以上、好ましくは50～150重量部（ケラチン物質の0.5～1.5重量倍）になるように調整する。この水分含量が多すぎると凍結後の粉砕処理能率が悪く、また低すぎると凍結効果が不充分で均一な微細粉末が得られない。

ケラチン物質の含水物を得るには、ケラチン

粉末を前記分解処理に付すと、短時間の処理で臭い、着色のない均一な物性を有する物質が得られることを見出し、本発明を完成した。

従つて、本発明は、ケラチン物質の含水物を凍結し、粉砕してケラチン物質の微細粉末を製造する方法である。

従来、ケラチン物質の粉末を得る方法としては、ケラチン物質を加圧加熱したものを大気中に放出して膨化させた後粉砕する方法、あるいは低温下圧縮粉砕する方法が知られているが、このようにして得られたものは、悪臭、着色があるとか不均一であつて、本発明のような微細粉末は得られなかつた。

本発明において、ケラチン物質としては、羊毛、鬚毛などの獣毛、毛髪、鶏もしくは

物質を水と接触させればよいが、特に界面活性剤を含む水溶液に浸漬するのが時間の短縮及び均一性等においてよい結果を与える。更にまた、水又は界面活性剤を含む水溶液を噴霧する方法も採用できる。

ここで使用する界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤の何れでもよい。その中の好ましいものとして、炭素数10～20のアルキルエトキシ硫酸塩、炭素数10～16のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、平均炭素数11～18の直鎖型あるいは分岐型アルキル硫酸塩、平均炭素数10～20の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、分子内部にオレフィン結合を有す

る炭素数10～22の内部オレフィンスルホン酸塩、炭素数10～22のアルカンスルホン酸塩、HLBが8～18の範囲のポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLBが8～18のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、HLBが8～18のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、HLBが8～18のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、炭素数10～20のアルキルジメチルアミノオキサイド、炭素数10～20のアルキルジメチルベタイン、炭素数10～20のモノもしくはジアルキルアンモニウムハライド等が例示され、更に好ましくはアルキルエトキシ硫酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、オレフィンスルホン酸又はアルカン

うのが好ましく、60℃をこえると着色をきたし好ましくない。また処理時間は水分が上記含水率になるような時間が選択されるが、通常1～120分間が好ましい。界面活性剤を含む水溶液で処理した場合には、水洗して界面活性剤を除去してもよい。

このように処理されたクラチン物質は浮遊、遠心分離等によつて分離される。尚厳密な含水率が要求される場合には、恒湿室に入れて調整してもよい。

斯くして含水量を調整したクラチン物質の含水物は凍結処理に付される。凍結は冷媒、例えば液体天然ガス、液体酸素、液体窒素、液体空気、液体水素、液体ヘリウム、液体アルゴン等中に浸漬する公知の凍結方法によつ

スルホン酸のアルカリ金属塩が挙げられる。

これら界面活性剤の水溶液中の濃度は0.01～10重量%、特に0.05～1重量%が好ましい。

また、当該含水処理には、界面活性剤の代りに有機過酸、無機パーオキソ酸、過マンガニ酸塩等の酸化剤；チオグリコール酸、2-メルカプトエタノール、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤；炭素数1～5の低級アルコール、有機又は無機の酸あるいはアルカリ性物質、尿素等のタンパク質変性剤等を使用することもできる。特にこれらの物質と界面活性剤を併用するのが最も好適である。

クラチン物質の当該水溶液との接触は、10～60℃、特に20～40℃の温度で行

て行われる。凍結温度は広い範囲で変え得るが、均一な粒径及び物性の微細粉末を得るためには、クラチン物質に結合した水が凍結する温度、すなわち-80℃以下、特に-160℃以下の温度が好ましい。尚当該温度より高い温度で凍結させた場合には、均一に粉砕されず不均一でどうしても粗大粒子が混入され、好ましくない。

粉砕は、クラチン物質の凍結物に圧縮、引張り、剪断、曲げ、ねじり等の外力を単独又は複合して加えることによつて行われるが、就中圧縮力を加える方法、殊に比較的徐々に加圧する方法（摩擦法）あるいは衝撃的に加える方法（衝撃法）が好ましい。

圧縮型の粉砕法としては、咀み砕く原理の

咀砕型、偏心回転する垂直軸に取り付けられた正置円錐と特に固定された中空倒置円錐との間で粉碎する旋動型、逆方向に回転する2個のロールの間に咬み込んで粉碎する回転型、高速回転軸の周囲に多数のハンマーを取り付け衝撃粉碎するハンマー型、水平軸のまわりに回転する円筒の中に被粉碎物と粉碎媒体（例えば鉄鋼球）を入れて回転して粉碎する回転円筒型等の粉碎機を使用するのが好ましい。また、この外に、公知の圧縮粉碎型、衝撃圧縮粉碎型、剪断粉碎型、摩擦粉碎型の粉碎機も使用できる。

ケラテン物質の粉碎粒度は、その用途によつて適宜調節されるが、上記の如き化学処理に付す場合には、粒径100μ以下、特に

50μ中に60分間浸漬し、次いで、これを流水で2分間水洗した。水洗後、1,000 rpmの回転数で1分間遠心脱水をおこない、含浸水分量が麝羊毛重量と等しい含水羊毛を得た。この含水羊毛を第1表に示す温度条件で凍結させ、攪拍機（石川工業株式会社）を用い、30 rpmで30分間粉碎した。

この結果を第1表に示す。

第1表

| 温度条件  | 粉碎の可否 | 粉 碎 粒 子     |
|-------|-------|-------------|
| -196℃ | 可     | 均一（平均50μ）   |
| -78℃  | 可     | 5μ以上のもの若干あり |
| -20℃  | 可     | 5μ以上のものあり   |
| 室温    | 不可    | —           |

50μ以下にするのが好ましい。

叙上の如くして本発明で得られるケラテン物質の微細粉末は物性、粒度共極めて均一であるので、そのまま化粧品原料として使用することができる。また、この微細粉末は上記化学処理に付すと容易に分解して低分子化されると共に、その処理中に悪臭、着色を生じないので、この化学処理物は重金属吸着剤、化粧品原料等のファインケミカルの分野に広く有利に使用できる。

次に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 実施例1.

麝羊毛5gを、40℃に加熱した0.1重量%ソディウムラウリルサルフェート水溶液

## 実施例2.

人毛10gを、0.1重量%ソディウムラウリルサルフェート水溶液100g中に60分間浸漬し、次いで、流水で水洗した。水洗後、含浸水分量の異なる含水人毛を製造し、これを液体窒素で凍結させ（-196℃）、実施例1と同じ方法で粉碎した。この結果を第2表に示す。

第2表

| 含浸水分量* | 粉碎の可否 | 粉 碎 粒 子        |
|--------|-------|----------------|
| 100    | 不可    | —              |
| 50     | 可     | 均一             |
| 100    | 可     | 均一             |
| 200    | 可     | 不均一、10μ以上のものあり |

・含浸水分量は、乾燥毛髪重量（水分を除いた重量）100重量部に対する付着水及び含有水の重量部で示した。

### 実施例 3.

- (i) 羊毛脱色処理物（以下「化炭ノイル」と称する）10gを、20℃の0.1重量%ソディウムポリオキシエタレン（2.5モル）ラウリルサルフェート水溶液100g中に60分間浸漬し、水洗した。水洗後、3000rpmの回転数で遠心脱水をおこない、含浸水分量が化炭ノイル重量と等しい含水化炭ノイルを得た。この含水化炭ノイルを液体窒素（-196℃）で凍結し、攪拌機を用いて130rpmで20分間粉砕して平均粒径70μmの均一粉砕物（本発明品）を得た。

の色及び臭を比較した結果は第3表のとおりである。尚評価は次の方法によつた。

粉砕物の色相：測色色差コンピューター「ND-101DC型」（日本電色工業株式会社製）によつて黄色度（b値）を測定して示した。未処理化炭ノイルのb値は10.5であり、b値が大きい程黄色味を呈することを意味する。

加水分解物の臭、色：官能的に良好のものは（○）、劣るものは（×）で示した。

以下空白

- (ii) 上記含水化炭ノイルを4kg/cm<sup>2</sup>、150℃の条件下で7分間加熱圧縮処理した後一挙に大気中に放出して膨化させた。次いでこれを30℃、1atmの条件下で1日減圧乾燥し、更に、コーヒーマル（池本理化工業株式会社製）を用いて粉砕して平均粒径60μmの粉砕物（比較品）を得た。
- (iii) 本発明品及び比較品のそれぞれ10g（乾燥重量）を6.5%リン酸水溶液50g中に加え、80℃で4時間加水分解を行つた。反応物に水200gを加え、更に水酸化カルシウム粉末で中和し、リン酸カルシウムを除去し、母液を凍結乾燥して、それぞれの加水分解物（オリゴケラテン）を得た。
- (iv) 本発明品、比較品及びこれらの加水分解物

第3表

| 被検物  | 粉砕物の色相<br>(b値) | 加水分解物 |   |       |   |
|------|----------------|-------|---|-------|---|
|      |                | 粉末    |   | 1%水溶液 |   |
|      |                | 色     | 臭 | 色     | 臭 |
| 本発明品 | 11.0           | ○     | ○ | ○     | ○ |
| 比較品  | 16.1           | ×     | × | ×     | × |

### 実施例 4.

羽毛10gを、40℃の0.1%ソディウムトデシルベンゼンスルホネート100g中に30分間浸漬し、水洗した。次いで、遠心脱水により含浸水分量が羽毛重量と等しい含水羽毛を得た。更に、これを液体窒素（-196℃）中で凍結させ、スタンプミル（吉田製作所株式会社製）で打撃処理（10kgの硬鋼杵

を15mの高さから40回／分の割合で落下  
させる)を20分間おこない50μの平均粒  
径の粉砕粒子を得た。

以 上

出願人 花王石鹼株式会社

代理人 弁理士 有 賀 三 幸

弁理士 高 野 登志雄

弁理士 小 野 信 夫

